s電子によるスクリーニング

電総研 近藤 淳

金属中のs電子によるスクリーニングについては古くからプラズマ振動によるスクリーニングが考えられており(Debye)、長距離のクーロン力が短距離力に置かわる。近似によってscreened Coulomb，又はFriedel型となる。このプラズマ振動は非常にはやいから金属中にテストチャージがおかれたとき、速かにスクリーニングが起るといわれていた。しかしs電子系はもっとゆっくりしたレスポンスも行うことが最近認識されてきた。それはフェルミ面のごく下の電子をそのごく上へあげることに対応するもので、典型的なのはMahan-Nozières-de Dominicisの問題である。外部からX線があたって金属中の原子の深いレベルの電子が伝導帯にあげられると、あとに正の孔が出来る。出来た瞬間は裸のクーロン力が働くが、速かにプラズマ振動で長距離部分がスクリーンされ、更にジワジワと短距離部分もスクリーンされてゆく。最後に落着いたポテンシャルはFriedelのself-consistencyの條件を満たすものでなければならず、またs電子の全波動関数については、Andersonの直交定理によって、最後に落付いたものは最初の無摂動の全波動関数と直交している。一般に金属中で広い意味のvalence fluctuationが起るとき、それに対するs電子のレスポンスのうちで上にのべた低周波のものが重要な役割をはたすことがある。以下ではそれについてのべよう。

金属中でaだけ離れた2つのsiteの間を1つの粒子がhoppingしながら往復しているとしよう。粒子が1のsiteにあるとき(擬スピン $\sigma_z=+\frac{1}{2}$ で表わすことにする)、その電荷をスクリーンするようにs電子はrearrangeされ、上にのべたような状態が成立する。粒子が2のsiteに移ると($\sigma_z=-\frac{1}{2}$ で表わす)、s電子はそれに対応するように再びrearrangeされ、新しい状態に落着く。この2つの状態はやはり互に直交している。そのため2つのsite間のtransfer integralには重なり積分のようなものが現れて裸のtransfer integralよりも小さくなる。いわばs電子の衣を着るという効果が現れる。このことを次のようなモデルで計算してみる[1]：

$$\sum \varepsilon_k a_k^\dagger a_k - \Delta\sigma_x + V_0 \sum_{kk'} \left[\left(\tfrac{1}{2}+\sigma_z\right) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\frac{\vec{a}}{2}} + \left(\tfrac{1}{2}-\sigma_z\right) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\frac{\vec{a}}{2}} \right] a_{k'}^\dagger a_k \qquad (1)$$

第1項から、s電子の運動エネルギー、粒子をsite間を移す項、相互作用であり、粒子が1のsiteにいるとき $\vec{a}/2$ の位置を中心として電子にV_0というポテンシャルが加わり、2のsiteにいるときには$-\vec{a}/2$の位置を中心としてV_0が加わる。

まず基底状態のエネルギーをV_0の摂動展開で計算すると

$$E(\Delta) = E(\Delta=0) - \frac{1}{2}\Delta\cdot\left(\frac{\Delta}{D}\right)^K \qquad K \equiv V_0^2\rho^2\left(1-\frac{\sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2}\right) \qquad (2)$$

ρは1スピン当りの状態密度、Dはs電子のバンド巾程度。但しV_0^4まで計算して高次は推定した。これは$\Delta=0$のまわりに展開出来ない。次に$T \gg \Delta$のときは自由エネルギー

はΔについて展開出来ると考えられ、

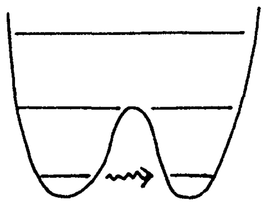
$$F = F_0 - \frac{1}{2}\chi\Delta^2$$

とすると $\chi = (4T)^{-1}(T/D)^{2K}$ となる。$-\frac{1}{2}\chi\Delta^2 = -\frac{1}{2}\chi_0\Delta_{eff}^2$ $(\chi_0 = (4T)^{-1})$ と書くと $\Delta_{eff} = \Delta(T/D)^K$ となり、$T=0$の結果とあわせ

$$\Delta_{eff}/\Delta = \begin{cases} (\Delta/D)^K & T \ll \Delta \\ (T/D)^K & \Delta \ll T \end{cases} \tag{3}$$

となる。山田・芳田[2]はこの問題の$T=0$における重なり積分をV_0の展開によらず計算した。それによると、Kに相当する量は phase shift δ と $j_0(k_F a)$ の複雑な関数であるが $V_0\rho$が小さいときは(2)と一致する。

このようなs電子の衣を着る効果は、金属中のプロトンやミュオンの quantum diffusion においてみられるはずである。quantum diffusion というのは粒子の質量が軽くて1-a図のようにトンネル効果(つまりΔ)で diffuse することをいい、質量が重くて1-b図のようにポテンシャルの山をこえて diffuse するときは上のような効果は期待出来ない。しかし現実には更に phonon の衣を着る効果があって今までの所はっきりした結論は得られていない。



1-a 図

1-b 図

次に site が2つだけでなく金属中で格子を組んでいる場合を考えよう。つまり粒子はタイトバインディングのバンドで表わされるとする。その transfer integral はs電子のε_F(又はD)より十分小さいとしよう。例えば遷移金属中のd電子と考えてもよい。このときd電子がs電子の衣を着ることによる質量変化を考えよう。粒子のエネルギースペクトルをE_q、s電子のそれをε_kとし、相互作用をV_0とすれば粒子のエネルギーE_qに対する2次摂動は

$$E_q' = E_q - V_0^2 \sum_{kk'} \frac{f_k(1-f_{k'})}{E_{q+k-k'} - E_q + \varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} \tag{4}$$

(i) TがE_qのバンド巾より十分大きいとき、上式は$E_{q+k-k'} - E_q$について展開出来て

$$E_q' = E_q - V_0^2 \sum \frac{f_k(1-f_{k'})}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} + V_0^2 \sum \frac{f_k(1-f_{k'})}{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + i\delta)^2}(E_{q+k-k'} - E_q) \tag{5}$$

第2項はqによらないから省略する。今E_qとして

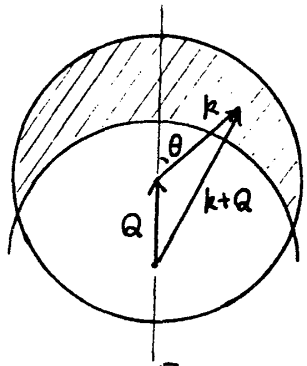
$$E_q = 2\Delta(\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a) \tag{6}$$

とすると $E_q' = E_q[1 + K\ln(T/D)]$ と計算される。これは(3)と consistent である。

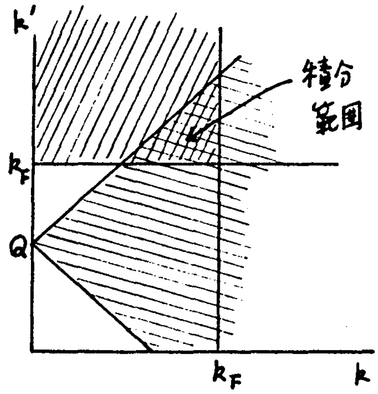
(ii) 次に $T=0$ とする。このとき (4) を

$$E_q' = E_q - V_0^2 \sum_{k<k_F \quad |k+Q|>k_F} \frac{1}{\varepsilon_{k+Q} - \varepsilon_k + E_{q-Q} - E_q} \tag{7}$$

と書く。和は $\vec{k}$ 及び $\vec{Q}$ について行う。まず $\vec{k}$ については k と θ について行うが、θ の代りに $|\vec{k}+\vec{Q}|$ について行うと便利である。すると



2 図



3 図

$$E_q' = E_q - \frac{V_0^2 V}{(2\pi)^2} \sum_Q \frac{1}{Q} \int dk \int dk' \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + E_{q-Q} - E_q} \tag{8}$$

となり、k, k' の積分範囲は 3 図 のようである。積分は容易に実行出来て二重積分は

$$\frac{2m}{\hbar^2} F\left(\frac{E_{q-Q} - E_q}{\varepsilon_F}, \frac{Q}{k_F} \right)$$

となる。$F(\delta, P)$ は δ について展開すると δ^0, $\delta \ln|\delta|$, δ 等が生じるが、δ^0 は q に依存しないから省略し、$\delta \ln|\delta|$ と δ のみとると

$$F(\delta, P) = \begin{cases} \frac{1}{4}\delta \left\{ \ln|\delta| - \frac{1}{2}\ln(4P^2 - P^4) \right\} & 0<P<2 \\ \delta\left(\frac{1}{2P} - \frac{1}{8}\ln\frac{P+2}{P-2} \right) & 2<P \end{cases} \tag{9}$$

となる。Q についての積分は実行出来るものと出来ないものとあり

$$\begin{aligned} E_q' = E_q + V_0^2 \rho^2 E_q \Bigg[&\left(1 - \frac{\sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2}\right) \ln\frac{\Delta}{2\varepsilon_F} + \frac{1}{k_F a}\left(1 - \frac{\sin 2k_F a}{2k_F a}\right) \int_\infty^{2k_F a} \frac{\sin x}{x} dx \\ &- \frac{\sin^2 k_F a}{k_F^2 a^2} \int_0^{2k_F a} \frac{1-\cos x}{x} dx \Bigg] \\ - \frac{1}{4\pi} V_0^2 \rho^2 \frac{\Delta}{k_F^2} \int_0^{2k_F} &d^3Q \, \frac{1}{Q} \sum_{xyz} \left(\sin q_x a \sin Q_x a - 2\cos q_x a \sin^2 \frac{Q_x a}{2} \right) \\ &\times \ln\left| \sum_{xyz} \left(\sin q_x a \sin Q_x a - 2\cos q_x a \sin^2\frac{Q_x a}{2} \right) \right| \end{aligned} \tag{10}$$

第2項はバンド巾の変化としてまとめられるものであり、(3) と consistent であるが、残りの項は特異な q 依存性を示す。

次に $E_q=\hbar^2q^2/2M$ の場合を考える。これは1-b図をもっと極端にしてポテンシャルの曲線を平らにしてしまった場合である。このとき

$$E_{q+k-k'}-E_q=\frac{\hbar^2}{M}q\cdot(k-k')+\frac{\hbar^2}{2M}(k-k')^2$$

を(6)に代入すると、第1項の寄与は0となり、第2項の寄与は q によらないから質量変化は生じない。つまり衣を着る効果は自由粒子に対しては起らない。（このとき(5)の展開は $T\gg T_F\,m/M$ へと成立つ） また $E_q=\hbar^2q^2/2M$ を(8)に代入すると

$$E_q'=E_q\left\{1-\frac{2}{3}V_0^2\rho^2\left[1-\frac{1}{5}\left(\frac{q}{k_F}\right)^2\ln\frac{q}{k_F}\right]\right\}$$

が得られる。$\log(m/M)$ に比例したような質量変化はない。このように $E_q=\hbar^2q^2/2M$ のときは質量変化は小さいが、vertex correction は存在する[3]。$T\gg T_F\,m/M$ のときには V_0 が $V_0(D/T)^{2V_0^2\rho^2}$ となる。

最後にs-d mixingのスクリーニングについてのべる。通常のアンダーソン模型

$$H=\sum\varepsilon_k a^\dagger_{k\sigma}a_{k\sigma}+\varepsilon_d\sum_\sigma c^\dagger_\sigma c_\sigma+V_{sd}\sum_{k\sigma}(a^\dagger_{k\sigma}c_\sigma+c^\dagger_\sigma a_{k\sigma})+U c^\dagger_\uparrow c_\uparrow c^\dagger_\downarrow c_\downarrow$$

においては $\Delta=\pi V_{sd}^2\rho$ が特徴的なエネルギーとして現れる。電子が d から s へ移ると d の抜けたあとに $+e$ の電荷が生じこれが s 電子にポテンシャルを及ぼし、s 電子はこれをスクリーンしようとする。この効果が Δ にどのような影響を及ぼすか？

$$V_0\left(\sum a^\dagger_{k\sigma}a_{k'\sigma}\right)\left(1-c^\dagger_\uparrow c_\uparrow-c^\dagger_\downarrow c_\downarrow\right)$$

という項をつけ加える。これは d が1ついるとき正の電荷を丁度打消すようになっているとする($V_0<0$)。非対称アンダーソン模型（$\varepsilon_d=V_0$ による s 電子エネルギーの変化）の場合、$U=\infty$ として分配関数を V_{sd} で展開してみると特徴的なエネルギーとして[4]

$$\frac{\Delta_{eff}}{\Delta}=(\Delta\cdot\rho)^{-\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}}\qquad \varepsilon=\frac{2\delta}{\pi}-2\left(\frac{\delta}{\pi}\right)^2\qquad \tan\delta=-\pi V_0\rho$$

が得られる。ε として δ の1次の項を含むのが今までと違う。δ^2 の項は直交定理から来ておりこれだけなら $\Delta_{eff}/\Delta<1$ となるが、1次の項があるので $\Delta_{eff}/\Delta>1$ となる。1次の項は Nozières-de Dominicis と同じものである。

1) J. Kondo, Physica 84B (1976) 40.

2) K. Yamada and K. Yosida, Prog. Theor. Phys. 62 (1979) 363.

3) J. Kondo and T. Soda, J. Low Temp. Phys.

4) J. Kondo, Physica 104B (1981) 265.